

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116534

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl. C07C 69/653
 C07C 69/54
 C07C 69/86
 C07C 69/92
 // C08F 20/30

(21)Application number : 09-280827

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 14.10.1997

(72)Inventor : KIMURA MASAKI
 IRISAWA MASAFUKU

(54) DI(METH)ACRYLATE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new di(meth)acrylate compound which is useful as i) a liquid crystal composition which is polymerizable around at room temperature and shows liquid crystal phase at low temperature and ii) a liquid material having tolerance against heat and solvents.

SOLUTION: The compound shown by formula I (R1 and R2 are each H or methyl; (l) and (t) are 0 or 1; rings A to D are each an aromatic or alicyclic 6-membered ring, a heterocyclic 6-membered ring, or the like; Z1 to Z3 are each directly linked, CH2O, OCH2 or the like; (n), (p), (q), and (r) are 0 or 1) (e.g. formula II) is obtained by dissolving 4-acryloyloxyphenol, 4-(2-acryloyloxyethoxy)benzoic acid, and 4-dimethylaminopyridine in dichloromethane, adding a dichloromethane solution of N, N'-dicyclohexylcarbodiimide dropwise with stirring at room temperature for 1 hour to react, removing insoluble matter by filtration after the reaction, evacuating the solvent from the obtained filtrate, purified with a silica gel column, followed by recrystallization with methanol.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116534

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 7 C 69/653

C 0 7 C 69/653

69/54

69/54

B

69/86

69/86

Z

69/92

69/92

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-280827

(22) 出願日 平成9年(1997)10月14日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 木村 正樹

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化

工業株式会社内

(72) 発明者 入沢 正福

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化

工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修

(54) 【発明の名称】 ジ(メタ)アクリレート化合物

(57) 【要約】

【課題】 液晶組成物に一部又は全部を用いた場合に、リジッドな構造が同じ対称な化合物を用いたときに比較して、低温で液晶相を示す化合物を提供すること。

【解決手段】 本発明のジ(メタ)アクリレート化合物は、下記〔化1〕の一般式(1)で表されるものである。

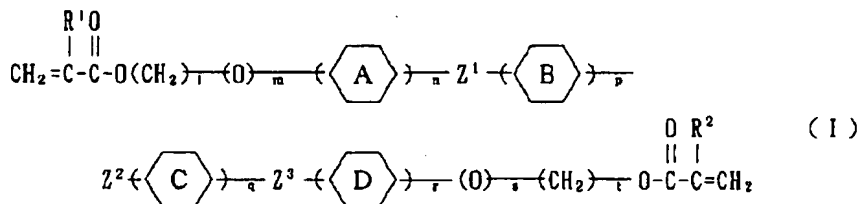
〔化1〕

【特許請求の範囲】

*ジ(メタ)アクリレート化合物。

【請求項1】 下記【化1】の一般式(I)で表される*

【化1】



(式中、R¹およびR²は各々独立に水素原子またはメチル基を表し、tおよびtは0~14、mおよびsは0または1を表し、環A、B、CおよびDは各々独立に芳香族または脂肪族の炭化水素6員環、複素6員環または縮合環を表し、Z¹、Z²およびZ³は各々独立に直接結合、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-CH₂-CH₂-、-CH=CH-、-CF=CF-または-C≡C-を表し、n、p、qおよびrは各々独立に0または1を表し、4 ≥ n + p + q + r ≥ 2である。ただし、1とtは異なる数を表すか、mとsは異なる数を表す。)

【請求項2】 上記一般式(I)中のm及びsの少なくとも1つが0である請求項1記載のジ(メタ)アクリレート化合物。

【請求項3】 請求項1又は2記載のジ(メタ)アクリレート化合物を重合してなる単体重合物。

【請求項4】 請求項1又は2記載のジ(メタ)アクリレート化合物と他のエチレン性不飽和結合を有する化合物とを共重合してなる共重合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は2~4個の直鎖上に並んだ環構造を有し、その両端に異なるスペーサーを介して(メタ)アクリル基を有する化合物に関し、詳細には、(メタ)アクリル基を重合して硬化膜とした際に、偏光膜として、優れた耐溶剤性と光学特性を示す液晶性重合体となるジ(メタ)アクリレート化合物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、液晶物質はTN型やSTN型に代表されるディスプレイ素子等の液晶分子の可逆的運動を利用した表示媒体への応用以外にも、その配向性と屈折率、誘電率、磁化率等の物理的性質の異方性を利用して、位相差板、偏光板、光偏光プリズム、各種光フィルター等の光学異方体への応用が検討されている。

【0003】このように液晶物質を構成材料とする光学異方体には、安定で均一な光学特性を得るために、液晶状態における液晶分子の均一な配向状態を半永久的に固定化して、機械的にも熱的にも安定なガラス転移温度(以下「T_g」という)の高い、配向性に優れた重合物とすることが必須である。

【0004】液晶状態における液晶分子の均一な配向状態構造を半永久的に固定化する手段としては、例えば、重合性官能基を有する液晶性化合物又はこのような化合物を含有する重合性液晶組成物を、液晶状態で均一に配向させた後、液晶状態を保持したまま紫外線等のエネルギー線を照射することによって光重合させて、均一な配向状態を半永久的に固定化する方法が既に知られている。

【0005】重合性官能基を有する液晶性化合物としては、特公平8-3586号公報、特開平6-16616号公報、特開平2-91047号公報、特開平7-10190号公報および特開平6-240260号公報などに、ジ(メタ)アクリレート化合物が記載されている。これらの公報は(メタ)アクリレート基と剛直部を結びフレキシブルな部位としてのスペーサーが同じである、対称性の高い液晶性モノマーのみが具体的に記載されている。この対称性の高い液晶性モノマーは、液晶相を示す温度が高く、高温での重合、硬化が必要であった。

【0006】高温での重合は、光重合と熱重合とが並行して起きるため、硬化物の物性が不均一に成りやすく、配向状態の固定が困難である。また、硬化時の温度管理を容易にするために、液晶組成物がより低温で液晶相を示す化合物が求められていた。

【0007】従って、本発明の目的は、液晶組成物に一部又は全部を用いた場合に、リジッドな構造が同じ対称な化合物を用いたときに比較して、低温で液晶相を示す化合物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する非対称の2官能重合性

の化合物が、上記目的を達成し得ることを知見した。

* するものである。

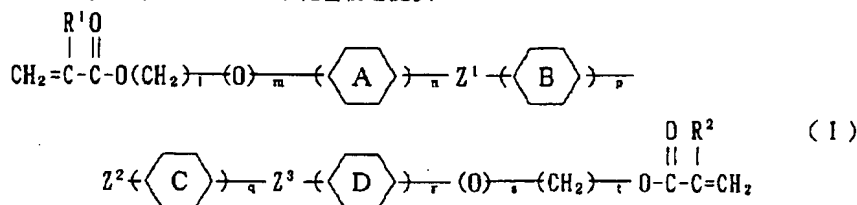
【0009】本発明は、上記知見に基づきなされたもの

【0010】

で、下記〔化2〕（前記〔化1〕と同じ）の一般式

〔化2〕

（I）で表されるジ（メタ）アクリレート化合物を提供*



（式中、 R^1 および R^2 は各々独立に水素原子またはメチル基を表し、 l および t は0～14、 m および s は0または1を表し、環A、B、CおよびDは各々独立に芳香族または脂肪族の炭化水素6員環、複素6員環または縮合環を表し、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は各々独立に直接結合、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表し、 n 、 p 、 q および r は各々独立に0または1を表し、 $4 \geq n+p+q+r \geq 2$ である。ただし、 l と t は異なる数を表すか、 m と s は異なる数を表す。）

【0011】また、本発明は、上記ジ（メタ）アクリレート化合物を重合してなる単独重合物を提供するものである。

【0012】また、本発明は、上記ジ（メタ）アクリレート化合物と他のエチレン性不飽和結合を有する化合物とを共重合してなる共重合物を提供するものである。

【0013】本明細書において、「ジ（メタ）アクリレート化合物」という場合には、上記の一般式（I）における2つの末端が、両方ともアクリレート基、両方ともメタクリレート基、又は一方がアクリレート基でもう一方がメタクリレート基であるものの何れをも含むものとする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のジ（メタ）アクリレート化合物について詳細に説明する。

【0015】本発明のジ（メタ）アクリレート化合物は、上記一般式（I）に示すように、非対象の化合物である。本発明のジ（メタ）アクリレート化合物において、上記一般式（I）中、環A、B、CおよびDで表される炭化水素6員環としては、1, 4-フェニレン、1, 4-シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキセン等が※

※挙げられ、複素6員環としては、ジオキサン、ピリジン、ピリミジン等が挙げられ、縮合環としてはナフタレン等が挙げられる。

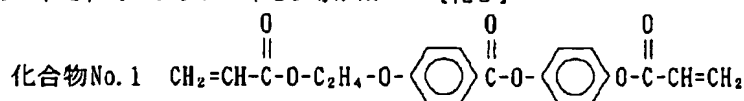
【0016】また、 l および t は0～14を表し、 l または t が14より大きいと本発明のジ（メタ）アクリレート化合物を重合して得られる液晶性高分子の配向状態の安定性が低下する。

【0017】また、 n 、 p 、 q および r は各々独立に0または1を示す。また、 $2 \leq n+p+q+r \leq 4$ であり、 l では得られる重合物が液晶性に乏しく、4より大きいと、得られる重合物が剛直になり配向性に乏しくなる。特に、上記一般式（I）中の m 及び s の少なくとも1つが0である化合物は、耐溶剤性に優れる点で好ましい。

【0018】上記一般式（I）で表される本発明のジ（メタ）アクリレート化合物としては、具体的には、下記〔化3〕～〔化22〕に示す化合物No. 1～20等が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により制限を受けるものではない。

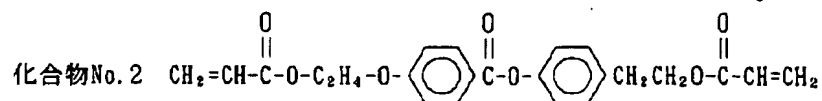
【0019】

〔化3〕



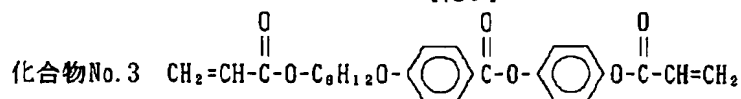
【0020】

〔化4〕



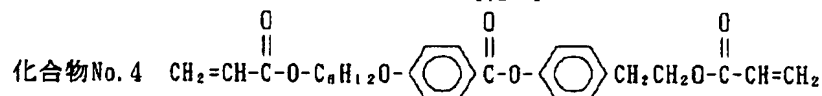
【0021】

* * 【化5】



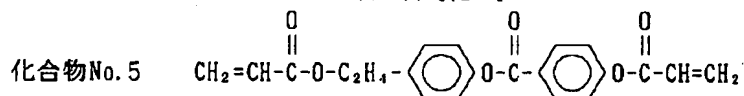
【0022】

※10※ 【化6】



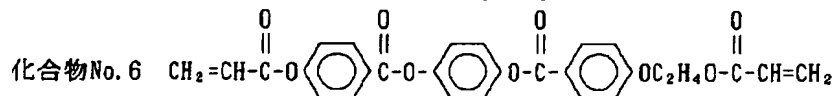
【0023】

★ ★ 【化7】



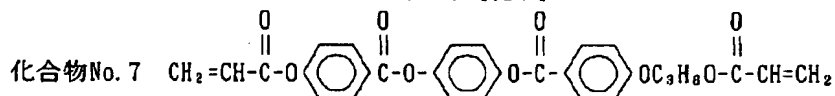
【0024】

☆20☆ 【化8】



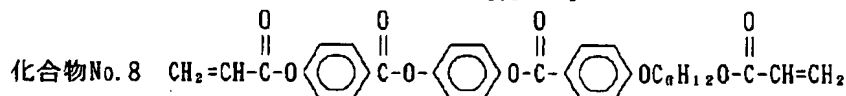
【0025】

◆ ◆ 【化9】



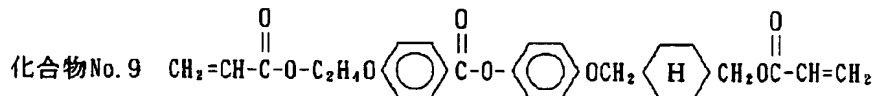
【0026】

30 【化10】



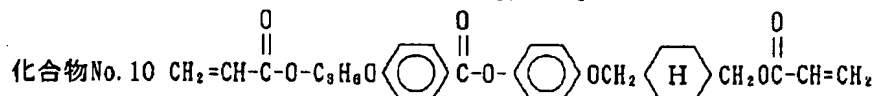
【0027】

※ ※ 【化11】



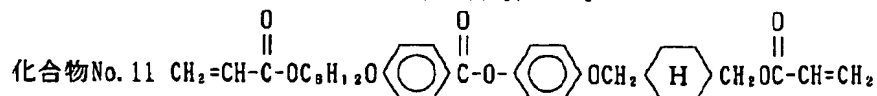
【0028】

★40★ 【化12】



【0029】

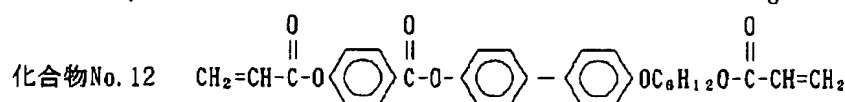
☆ ☆ 【化13】



【0030】

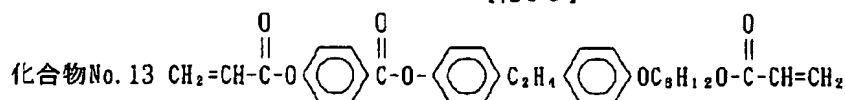
50 【化14】

7



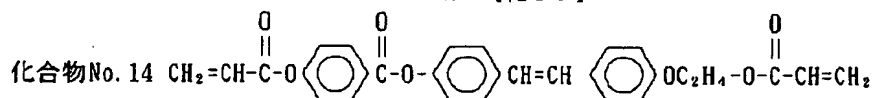
【0031】

* * 【化15】



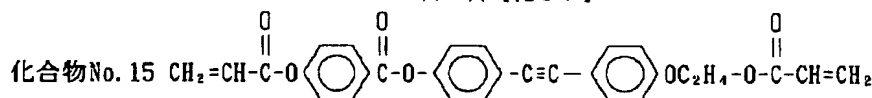
【0032】

※10※ 【化16】



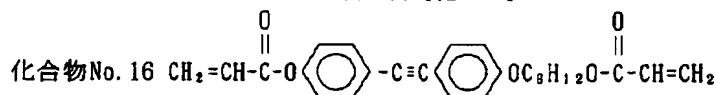
【0033】

★ ★ 【化17】



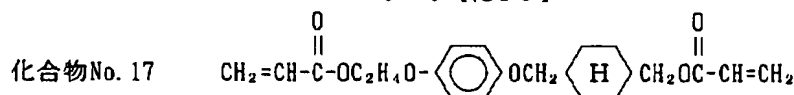
【0034】

☆20☆ 【化18】



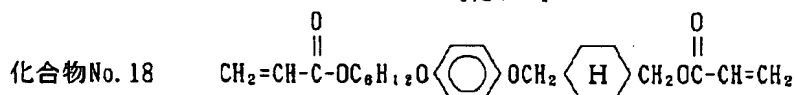
【0035】

◆ ◆ 【化19】



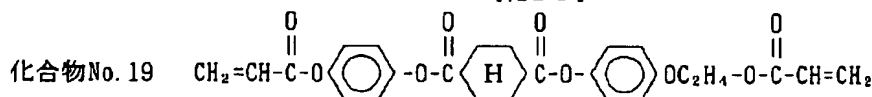
【0036】

30 【化20】



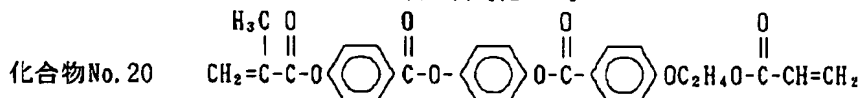
【0037】

※ ※ 【化21】



【0038】

★40★ 【化22】



【0039】本発明のジ(メタ)アクリレート化合物を重合性液晶性単量体として重合する場合には、単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。また、本発明のジ(メタ)アクリレート化合物を、他の液晶性単量体、および(メタ)アクリル酸エステルなどのエチレン性不飽和結合を有する化合物と共重合するがで

きる。これらの他の液晶性単量体及び化合物の使用量は、全単量体中、本発明のジ(メタ)アクリレート化合物が1重量%以上、特に3重量%以上となるような範囲が好ましいが、該液晶性単量体及び化合物の構造に応じて適当な使用量とされる。尚、本発明のジ(メタ)アクリレート化合物が1重量%未満となると、得られる重合

物の耐溶剤性が不足することがある。

【0040】上記他の液晶性単量体としては、例えば、1, 4-ビス(4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)ベンゾイルオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-(2-アクリロイルオキシエチル)ベンゼン)オキシカルボニル)ベンゼン、4-アクリロイルオキシフェニル-4-アクリロイルオキシ安息香酸エステルなどの対称なジ(メタ)アクリレート化合物；4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)-4'-シアノビフェニル、4-(2-アクリロイルオキシエチル)フェニル-4-シアノ安息香酸エステル、4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)フェニル-3, 4-ジフルオロフェニル安息香酸エステル、1-(4-(2-アクリロイルオキシエチルオキシ)フェニルカルボニルオキシ)-4-(4-シアノフェニルカルボニルオキシ)ベンゼンなどのモノアクリレート化合物などが挙げられる。

【0041】上記の(メタ)アクリル酸エステルなどのエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、第三ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【0042】本発明のジ(メタ)アクリレート化合物は、上述したように、重合物とすることにより、液晶性重合体として有用なものである。

【実施例】以下に本発明のジ(メタ)アクリレート化合物の具体的な合成例(実施例)を示す。ただし、本発明は合成例によりなら制限されるものではない。

【0043】化合物No. 1の合成

ハイドロキノン15.4g(0.14モル)を酢酸エチル76gに溶解し、攪拌下アクリル酸クロリド6.3g(0.07モル)を滴下した。40℃で1時間反応後、還流下で2時間反応した。反応液から脱溶媒し、残渣にトルエン60gを加え、室温で攪拌して析出物を濾別し、ろ液を水洗し、脱水脱溶媒後、シリカゲルカラム処理により4-アクリロイルオキシフェノール4.0g(収率34.8%)を得た。

【0044】4-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸6.6g(36ミリモル)、アクリル酸10.4g(144ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物1.5g、ハイドロキノン0.5gおよびベンゼン75mlを加え、加熱攪拌下、5時間還流脱水した。反応液を水洗後、脱水脱溶媒後、シリカゲルカラム処理して4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)安息香酸4.0g(収率4

7.0%)を得た。

【0045】4-アクリロイルオキシフェノール1.3g(8ミリモル)、4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)安息香酸1.9g(8ミリモル)、4-ジメチルアミノピリジン0.09g(0.8ミリモル)をジクロロメタン10mlに溶解し、攪拌下、室温でN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(以下「DCC」ともいう)1.73g(8.4ミリモル)のジクロロメタン溶液を滴下して1時間反応した。反応後、析出物をろ別し、ろ液から脱溶媒後、シリカゲルカラム処理し、さらにメタノールより再結晶して融点84.8℃の白色固体1.4g(収率45.8%)を得た。

【0046】得られた化合物は、赤外吸収スペクトルにおいて以下の吸収を示した。

3100cm⁻¹、2975cm⁻¹、1730cm⁻¹、1640cm⁻¹、1605cm⁻¹、1510cm⁻¹、1420cm⁻¹、1300cm⁻¹、1280cm⁻¹、1260cm⁻¹、1210cm⁻¹、1170cm⁻¹、1090cm⁻¹、990cm⁻¹

【0047】化合物No. 2～5の合成

化合物No. 1の合成例と同様にして、化合物No. 2～5を合成した。得られた化合物の融点または相転移温度および赤外吸収スペクトルを以下に示す。

【0048】化合物No. 2の融点は62.9℃で、赤外吸収スペクトルは、以下の吸収を示した。

2940cm⁻¹、1710cm⁻¹、1630cm⁻¹、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹、1440cm⁻¹、1400cm⁻¹、1310cm⁻¹、1260cm⁻¹、1200cm⁻¹、1160cm⁻¹、1070cm⁻¹、980cm⁻¹

【0049】化合物No. 3の融点は77.9℃で、赤外吸収スペクトルは、以下の吸収を示した。

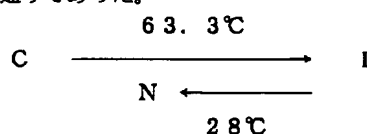
2925cm⁻¹、2820cm⁻¹、1735cm⁻¹、1710cm⁻¹、1630cm⁻¹、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹、1400cm⁻¹、1270cm⁻¹、1200cm⁻¹、1170cm⁻¹、1150cm⁻¹、970cm⁻¹

【0050】化合物No. 4の融点は69.5℃で、赤外吸収スペクトルは、以下の吸収を示した。

2930cm⁻¹、2820cm⁻¹、1730cm⁻¹、1710cm⁻¹、1630cm⁻¹、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹、1460cm⁻¹、1400cm⁻¹、1310cm⁻¹、1260cm⁻¹、1240cm⁻¹、1190cm⁻¹、1160cm⁻¹、1070cm⁻¹、1050cm⁻¹、1000cm⁻¹

【0051】化合物No. 5の赤外吸収スペクトルは、以下の吸収を示した。

3050cm⁻¹、2950cm⁻¹、1730cm⁻¹、1720cm⁻¹、1640cm⁻¹、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹、1400cm⁻¹、1280cm⁻¹、1260cm⁻¹、1190cm⁻¹、1140cm⁻¹、1070cm⁻¹、1010cm⁻¹相転移温度は、以下の通りであった。



Cは結晶相、Nはネマチック相、Iは等方性液体相を示す。

【0052】化合物No. 6の合成

11

4-ヒドロキシ安息香酸13.8g(0.1モル)を10重量%水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、水冷下アクリル酸クロリド9.95g(0.11モル)を滴下した。1時間室温で反応後、1N塩酸水溶液で酸性とした。析出物をろ取し、水洗後、メタノールより再結晶して4-アクリロイルオキシ安息香酸10.1g(収率52.6%)を得た。

【0053】4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)安息香酸4.7g(20ミリモル)、ジメチルホルムアミド0.146g(2ミリモル)、3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシトルエン0.044g(0.2ミリモル)、トルエン30mlを攪拌下、塩化チオニル2.86g(24ミリモル)を室温で滴下した。滴下後50℃まで加熱し、2時間反応した。過剰の塩化チオニルとトルエンを減圧留去して4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)安息香酸クロリドを得た。

【0054】ヒドロキノン6.6g(60ミリモル)、ビリジン1.74g(22ミリモル)、テトラヒドロフラン30mlを攪拌下、4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)安息香酸クロリドのTHF溶液を滴下した。滴下後50℃に加熱して2時間反応した。脱溶媒後、トルエン150mlを加え、水洗し、芒硝で乾燥後、脱溶媒し、シリカゲルカラム処理して4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)安息香酸(4-ヒドロキシフェニル)エステルを得た。

【0055】4-アクリロイルオキシ安息香酸0.53g(2.7ミリモル)、4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)安息香酸(4-ヒドロキシフェニル)エステル0.9g(2.7ミリモル)、4-ジメチルアミノビリジン0.03g(0.27ミリモル)をジクロロメタン10mlに溶解した。室温でDCC0.62g(3ミリモル)のジクロロメタン溶液を滴下し、1時間攪拌した。反応後、析出物をろ別し、脱溶媒後、シリカゲルカラム処理し、アセトン/メタノール混合溶媒より再結晶して白色固体0.52g(収率38.0%)を得た。

【0056】得られた化合物は、CN点が131.3℃で、赤外吸収スペクトルにおいて以下の吸収を示した。
3100cm⁻¹、2950cm⁻¹、1730cm⁻¹、1640cm⁻¹、1600cm⁻¹、1510cm⁻¹、1420cm⁻¹、1260cm⁻¹、1260cm⁻¹、1200cm⁻¹、1180cm⁻¹、1080cm⁻¹、1020cm⁻¹

【0057】化合物No. 7および8の合成
化合物No. 6の合成例と同様にして化合物No. 7および8を合成した。得られた化合物のCN点および赤外吸収スペクトルを以下に示した。

【0058】化合物No. 7は、CN点が107.9℃で、赤外吸収スペクトルは、以下の吸収を示した。
3100cm⁻¹、2925cm⁻¹、2850cm⁻¹、1720cm⁻¹、1635cm⁻¹、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹、1400cm⁻¹、1250cm⁻¹、1200cm⁻¹、

12

1180cm⁻¹、1160cm⁻¹、1075cm⁻¹、1000cm⁻¹

【0059】化合物No. 8は、CN点が95.5℃で、赤外吸収スペクトルは、以下の吸収を示した。

3100cm⁻¹、2950cm⁻¹、2900cm⁻¹、1730cm⁻¹、1640cm⁻¹、1600cm⁻¹、1505cm⁻¹、1400cm⁻¹、1260cm⁻¹、1160cm⁻¹、1080cm⁻¹、1020cm⁻¹

【0060】化合物No. 9の合成

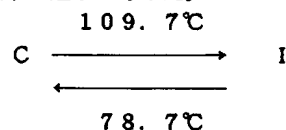
トランス-1,4-シクロヘキサジメタノール21.6g(0.15モル)、トリエチルアミン7.59g(75ミリモル)、ジクロロメタン80mlを攪拌下、アクリル酸クロリド4.53g(50ミリモル)を滴下した。2時間反応後、水洗し、脱溶媒後、シリカゲルカラム処理して4-(アクリロイルオキシメチル)ヒドロキシメチルシクロヘキサン5.6g(収率56.2%)を得た。

【0061】4-(アクリロイルオキシメチル)ヒドロキシメチルシクロヘキサン1.03g(5.2ミリモル)、4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)安息香酸(4-ヒドロキシフェニル)エステル1.71g(5.2ミリモル)、トリフェニルホスフィン1.50g(5.7ミリモル)、ジエチルエーテル15mlを入れ攪拌下、アゾジカルボン酸ジイソプロピル1.16g(5.7ミリモル)を滴下した。滴下後、アルゴン雰囲気下、室温で3時間攪拌し、沈澱物をろ別後、脱溶媒した。シリカゲル処理し、酢酸エチル/メタノールの混合溶媒より再結晶して白色固体1.53g(収率52.8%)を得た。

【0062】得られた化合物は、赤外吸収スペクトルにおいて以下の吸収を示した。

2925cm⁻¹、2830cm⁻¹、1720cm⁻¹、1630cm⁻¹、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹、1460cm⁻¹、1400cm⁻¹、1250cm⁻¹、1190cm⁻¹、1160cm⁻¹、1070cm⁻¹、990cm⁻¹

相転移温度は、以下の通りであった。



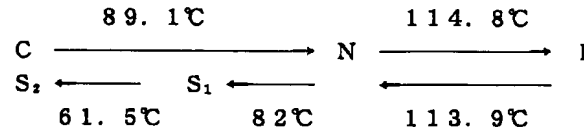
【0063】化合物No. 10および11の合成

化合物No. 9の合成例と同様にして化合物No. 10および11を合成した。得られた化合物は、赤外吸収スペクトルにおいて以下の吸収を示し、相転移温度は、以下の通りであった。

【0064】化合物No. 10の赤外吸収スペクトル
2925cm⁻¹、2830cm⁻¹、1720cm⁻¹、1630cm⁻¹、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹、1460cm⁻¹、1400cm⁻¹、1250cm⁻¹、1190cm⁻¹、1160cm⁻¹、1070cm⁻¹、990cm⁻¹

13

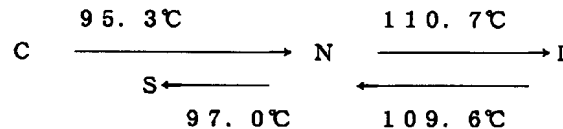
相転移温度



S₁ はスメクチック相1を、S₂ はスメクチック相2を示す。 * 2925cm⁻¹、2830cm⁻¹、1720cm⁻¹、1630cm⁻¹、1600cm⁻¹、1500cm⁻¹、1460cm⁻¹、1400cm⁻¹、1250cm⁻¹、1190cm⁻¹、

【0065】化合物No. 11の赤外吸収スペクトル * 1160cm⁻¹、1070cm⁻¹、990 cm⁻¹

相転移温度



Sはスメクチック相を示す。

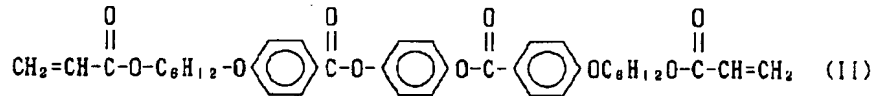
※される化合物の相転移温度を測定した。

【0066】比較化合物の相転移温度

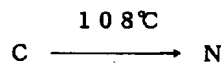
【0067】

比較化合物として、下記〔化23〕の構造式 (II) で表※

【化23】



【0068】比較化合物の相転移温度は、以下の通りであった。



【0069】本発明のジ(メタ)アクリレート化合物のうち、上記比較化合物と類似の構造を有する化合物No.

8は、CN点が95.5℃であり、スペーサーの長さを非対称にすることで、CN点において10℃以上低温の化合物が得られた。また、化合物No. 6、7、8の3個の化合物の比較からスペーサーのアルキレン基が長いほどCN点が低い。スペーサーのアルキレン基の炭素原子数の合計が12の比較化合物が、スペーサーのアルキレン基の炭素原子数の合計が6の化合物No. 8より高いCN点を示しており、非対称にすることで短いスペーサーで低CN点の化合物が提供できることが明らかである。

【0070】共重合体の合成

下記〔表1〕記載の配合物1gをジクロロメタン5gに溶解して攪拌後、脱溶媒して液晶組成物を得た。光重合開始剤(PZ-408:旭電化工業株式会社製)0.05gを加え、シクロヘキサノン2gに溶解した。調製した溶液を、ラビング処理を施したポリイミド配向膜を有するガラス板にスピンコーターで塗布し、室温、減圧下で溶媒を除去した。得られたキャスト膜に30℃でブラックライト蛍光灯で5分間照射し、水銀ランプで550mJに相当する紫外線を照射して硬化膜(共重合体)を得た。得られた硬化膜は、触針法により膜厚1.17μmであった。

【0071】

〔表1〕

	液 晶 組 成 物			比較組成物	
	1	2	3	1	2
化合物No. 2			0. 1		
化合物No. 4			0. 1		
化合物No. 5	0. 6	0. 4	0. 4		
化合物No. 7	0. 2				
化合物No. 8	0. 2		0. 2		
化合物No. 10			0. 2		
化合物No. 11		0. 1			
化合物A* ¹		0. 1		0. 3	
化合物B* ²		0. 1		0. 1	
化合物C* ³				0. 3	
化合物D* ⁴		0. 3		0. 3	
化合物E* ⁵					0. 6
化合物F* ⁶					0. 2
化合物G* ⁷					0. 2

【0072】尚、上記〔表1〕中の*1～*7の詳細は、以下に示す通りである。

*1：4-メトキシフェニル-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)安息香酸エステル 30

*2：4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸ビフェニルエステル

*3：4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル-4-メトキシ安息香酸エステル

*4：4-(4-(4-メトキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ)フェニル-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)安息香酸エステル

*5：4-アクリロイルフェニル-4-アクリロイル安息香酸エステル 40

*6：1, 4-ビス(4-(3-アクリロイルオキシプロピルオキシ)フェニルカルボニルオキシ)ベンゼン

*7：1, 4-ビス(4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)フェニルカルボニルオキシ)ベンゼン

【0073】上記の各共重合物の共重合前の相転移温度を下記〔表2〕に示す。また、各共重合体の150℃×24時間後の偏光顕微鏡観察により屈折率異方性を保持したものを○、屈折率異方性を若干失ったものを△、保持したものを○、屈折率異方性を失ったものを×として、耐熱性を評価した。また、シクロヘキサノンおよびクロロホルムを膜上にそれぞれ1滴滴下した際に膨潤などの変化の認められないものを○、若干の膨潤が認められるものを△、明らかな膨潤や膜の剥がれが認められたものを×として、耐溶剤性を評価した。それらの結果を下記〔表2〕に示す。

【0074】

〔表2〕

	相転移温度(℃) (共重合前)		耐熱性	耐溶剤性
	CN点	NI点		
共重合体1	27	110	○	○
共重合体2	15	48	△	△
共重合体3	22	70	○	○
比較共重合体1	20	48	×	×
比較共重合体2	— ^{*8}	— ^{*8}	×	×

*8: 脱溶媒時に結晶化して10～50℃で液晶相を示さなかった。

【0075】本発明のジ(メタ)アクリレート化合物の重合物である共重合体1の組成物と比較共重合体2の組成物との比較から、本発明のジ(メタ)アクリレート化合物は、類似構造の対称な化合物と比較して液晶温度範囲が低温で、室温で液晶状態を固定化できている。また、比較重合体1に係る公知のモノアクリレート型液晶性化合物のみの組み合わせでは室温で液晶相を示すものの、液晶温度範囲が狭く、得られる硬化膜の耐熱性、耐*

* 溶剤性が低い。

【0076】

【発明の効果】本発明のジ(メタ)アクリレート化合物は、室温付近で重合可能な、低温で液晶相を示す液晶組成物を提供できるものである。本発明の単独重合物及び共重合物は、耐熱性、耐溶剤性を有する、液晶物質として有用なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

FI

// C08F 20/30

C08F 20/30